

(5)

Int. Cl.:

g, 30/14

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b5, 30/14

(10)

Offenlegungsschrift 2152 606

(11)

Aktenzeichen: P 21 52 606.7

(21)

Anmeldetag: 22. Oktober 1971

(22)

Offenlegungstag: 26. April 1973

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Elastifizierte Kunststoffe

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt: Gruber, Hermann, Dr., 5090 Leverkusen

DT 2152 606

FARBENFABRIKEN BAYER AG

Fr/Pk

LEVERKUSEN - Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

21. Okt. 1971

Elastifizierte Kunststoffe

Die Erfindung betrifft durch Polyamine härtbare Gemische aus Epoxidverbindungen und Carbamidsäurephenylestergruppen enthaltenden Polyadditionsverbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Epoxy/Harnstoff-Harzen aus derartigen Gemischen.

Epoxidharze, insbesondere solche, die aus Diphenylopropan und Epichlorhydrin hergestellt werden, sind bekannte Rohstoffe zur Herstellung von Gießharzen und Überzügen. Die mit Polyaminen gehärteten Epoxidharze sind hart und chemikalienbeständig; es mangelt ihnen jedoch häufig an Elastizität.

Das gilt insbesondere für die von Diphenylopropan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin abgeleiteten aromatischen Epoxidharze. Gerade diese zeichnen sich jedoch durch verschiedene erwünschte Eigenschaften aus: Die mit Polyaminen gehärteten aromatischen Epoxid-Harze besitzen neben guter Chemikalien- und Lösungsmittelbeständigkeit, gute Haftfestigkeit auf verschiedenen Substraten. Häufig ist in der Praxis die hohe Härte der amingehärteten Epoxidharze nicht erwünscht.

Le A 14 053

309817 / 0983

Erwünscht ist eine gewisse Flexibilität und damit eine bessere Schlag- und Stoßfestigkeit. Für Beschichtungen auf Betonbauwerken werden z.B. elastische Beschichtungen angestrebt, die in der Lage sind, die Schwundrisse des Betons zu überbrücken.

In der Praxis läßt sich die Elastizität der Epoxidharze in gewissem Umfang durch die Auswahl der Härtungsmittel steuern. Die gebräuchlichen Polyamine, wie z.B. Äthylendiamin oder Diäthylentriamin, können durch Umsetzung mit aus Fettsäuren hergestellten mehrbasischen Säuren in Polyaminoamide umgewandelt werden. Außerdem können Härtungsmittel aus Chlorparaffinen und Äthylendiamin hergestellt werden. Ebenfalls sind aminabspaltende Verbindungen bekannt, z.B. Ketimine, die in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit hydrolysieren, und das zur Härtung der Epoxidharze erforderliche Amin in Freiheit setzen.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von elastischen Epoxidharzen besteht darin, daß zur Synthese von Polyepoxiden aliphatische Polyalkohole eingesetzt werden. Diese Polyepoxide zeigen jedoch einige wesentliche Nachteile gegenüber den aus aromatischen Polyphenolen hergestellten, z.B. hinsichtlich der Chemikalienbeständigkeit.

Die herkömmlichen Methoden der äußeren Weichmachung sind auf die Epoxidharze nur beschränkt anzuwenden. Abgesehen von der schlechten Verträglichkeit der amingehärteten Epoxidharze mit den üblichen Weichmachungsmitteln, die sich im Ausschwitzen des Weichmachungsmittels aus dem gehärteten Harz äußert, wird durch den Zusatz von Weichmachungsmitteln die Elastizität kaum verbessert, die Strukturfestigkeit jedoch bedeutend verschlechtert.

Aus der deutschen Patentschrift 1 086 372 ist es weiter bekannt, Gemische aus Carbonsäureamidaminen, insbesondere

Amidaminen di- und trimerisierter Fettsäuren, und isocyanatgruppenfreien Polyurethanen aus Toluylendiisocyanaten und Monophenolen oder dem Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Trimethylolpropan, 3 Mol Toluylendiisocyanat und 3 Mol Phenol, gelöst in geeigneten Lösungsmitteln, als bei Zimmer- oder höherer Temperatur härtbare Überzugsmittel zu verwenden. Es wird darauf hingewiesen, daß einfache Polyamine anstelle der basischen Amidamine eine ungenügende Haftung der Überzüge bewirken. In einem Zusatz zum obigen Schutzrecht, dem deutschen Patent 1 090 803, wird beschrieben, daß durch einen Zusatz geringer Mengen an Epoxidharz zur Mischung Polyurethan und Amidamin eine Verbesserung der Haftfestigkeit erreicht wird. Wie aus der deutschen Patentschrift 1 160 176 jedoch hervorgeht, sind derartige Mischungen nicht lagerstabil. Sie besitzen zu geringe Topfzeiten und gelatinieren nach kurzer Zeit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind nun härtbare Kunststoffmischungen aus Epoxidverbindungen, Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Carbamidsäureacrylestergruppen enthaltende Produkte, gekennzeichnet durch

- a) eine Kunsthärzkomponente mit freien Epoxidgruppen, entsprechend einem Epoxywert zwischen 0,02 und 0,6 und einem Molekulargewicht zwischen 300 und 7000,
- b) eine Kunsthärzkomponente mit Carbamidsäurearylestergruppen aus einem Polyalkylenätherpolyol, Polyalkylen-thioätherpolyol, Polyacetal, Polyesteramid oder Polyesterpolyol und einem Di- oder Polyisocyanat sowie einem gegebenenfalls substituierten Phenol und
- c) Polyamin-Verbindungen mit mindestens zwei an dem Stickstoff der Aminogruppen gebundenen aktiven Wasserstoffatomen oder in der Wärme freiwerdenden aktiven Wasserstoffatomen.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Carbamidsäurearylester-Gruppen enthaltenden Verbindungen können linear oder verzweigt sein. Sie haben ein mittleres Molekulargewicht von 500 - 10 000 und sind nach bekannten Methoden herstellbar. Vorzugsweise werden diese Produkte durch Umsetzung entsprechender Isocyanatgruppen enthaltender Polymerisations- oder Polykondensationsprodukte mit Phenol oder Phenolderivaten, vorzugsweise in stöchiometrischen Mengenverhältnissen, gegebenenfalls bei höheren Temperaturen und unter Verwendung der üblichen Katalysatoren, wie tertiäre Amine und/oder Zinnverbindungen, hergestellt. Die Isocyanatgruppen enthaltenden Polymerisations- oder Polykondensationsprodukte (Isocyanatprepolymere) lassen sich ihrerseits durch Umsetzung der entsprechenden Hydroxyl-, Amino- oder Sulfhydrylgruppen enthaltenden Polymerisations- oder Polykondensationsprodukte, wie vorzugsweise der üblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyäther, Polythioäther, Polyester, Polyacetale oder Polyesteramide mit Di- oder Polyisocyanaten, z.B. in einem NCO/OH-Verhältnis von 1,5 - 2,5 oder mit einem großen Isocyanatüberschuß und anschließende Entfernung des überschüssigen Isocyanats, z.B. durch Dünnschichtdestillation, herstellen.

Als lineare und verzweigte Polymerisations- oder Polykondensationsprodukte mit Hydroxyl- und Sulfhydrylgruppen sowie primären und sekundären Aminogruppen, kommen vorzugsweise solche mit Hydroxylgruppen und mittleren Molekulargewichten von 150 - 10 000 in Betracht.

Genannt seien z.B. Polyalkylenätherpolyole, die durch anionische Polymerisation, Copolymerisation und Blockcopolymerisation von Alkylenoxiden, wie Äthylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, mit bi- oder polyfunktionellen Alkoholen, wie Butandiol-(1,4), 1,1,1-Trimethyloläthan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Glycerin, Pentaerythrit und Sorbit, oder mit Aminen, wie Methylamin, Äthylendiamin und 1,6-Hexamethylendiamin, als Startkomponenten oder durch kationische Polymerisation und Copolymerisation cyclischer

Le A 14 053

- 4 -

309817 / 0983

ORIGINAL INSPECTED

Äther, wie Tetrahydrofuran, Äthylenoxid und Propyl noxid, mit sauren Katalysatoren, wie Bortrifluoridäth rat und durch Polykondensation von unter Wasserabspaltung polykondensierbaren Glykolen, wie Hexandiol-(1,6), in Gegenwart saurer Verätherungskatalysatoren, wie p-Toluol-sulfonsäure, erhalten werden, sowie z.B. im Hinblick auf eine Flammeschutzwirkung, Oxalkylierungsprodukte der Phosphorsäure und phosphoriger Säuren, z.B. mit Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid.

Als Polyalkylenthioätherpolyole kommen vorzugsweise die Polykondensationsprodukte des Thiodiglykols mit sich und mit Diolen und/oder Polyolen, wie z.B. Hexandiol-(1,6), Triäthylen-glykol, 2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3) und 1,1,1-Trimethylolpropan, in Gegenwart saurer Verätherungskatalysatoren, wie Phosphorsäure und phosphorige Säure, in Betracht.

Als Polyacetale seien vorzugsweise die Polykondensationsprodukte aus Formaldehyd und Diolen und/oder Polyolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), Thiodiglykol und 1,1,1-Trimethylolpropan, mit sauren Katalysatoren, wie Phosphorsäure und p-Toluolsulfosäure genannt.

Als Polyesterpolyole sind vorzugsweise die Kondensationsprodukte aus Di- und/oder Polycarbonsäuren und Di- und/oder Polyolen, die durch Polykondensation, z.B. von Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydraphthalsäure, Hexahydraphthalsäure und Endomethylentetrahydraphthalsäure mit Äthylenglykol, Butandiol-(1,4), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Hexandiol-(1,6), 2,2-Dimethylolpropandiol-(1,3), 1,1,1-Trimethylolpropan und Hexantriol-(1,2,6) hergestellt werden, ferner Polycarbonate der genannten Di- und Polyole und Polyesteramide unter zusätzlicher Verwendung von Aminoalkoholen, wie z.B. Äthanolamin, sowie Polymerisationsprodukte von Lactonen, wie z.B. ϵ -Caprolacton, geeignet.

Die genannten Polymerisations- und Polykondensationsprodukte werden in bekannter Weise mit Di- und/oder Polyisocyanaten in Isocyanatgruppen enthaltende sogenannte Isocyanatprepolymer übergeführt. Nimmt man eine bestimmte zusätzliche Kettenverlängerungsreaktion über Urethangruppen in Kauf oder ist diese sogar erwünscht, so setzt man die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisations- oder Polykondensationsprodukte gegebenenfalls zunächst bei 0 - 25°C und unter Kühlung und später gegebenenfalls über mehrere Stunden unter Erwärmung auf vorzugsweise 50 - 120°C in einem NCO/OH-Verhältnis von 1,5 - 2,5, vorzugsweise von 1,8 - 2,2, mit den Di- oder Polyisocyanaten um. Ist eine Kettenverlängerungsreaktion nicht erwünscht, so verwendet man einen wesentlich größeren Überschuß an Di- bzw. Polyisocyanat, vorzugsweise für ein NCO/OH-Verhältnis von 3-5 berechnet, verfährt im Übrigen in derselben Weise wie bei den niedrigen NCO/OH-Verhältnissen und entfernt schließlich das überschüssige Di- bzw. Polyisocyanat, z.B. im Falle destillierbarer Di- bzw. Polyisocyanate durch Dünnschichtdestillation oder, bei nicht destillierbaren Isocyanaten, durch Lösungsmittelextraktion.

Als geeignete Di- oder Polyisocyanate seien z.B. genannt: Toluylendiisocyanat-(2,4) sowie dessen technische Gemische mit Toluylendiisocyanat-(2,6), Toluylendiisocyanat-(2,6), Diphenylmethandiisocyanat-(4,4'), 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Naphthylendiisocyanat-(1,5), m-Xylendiisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, Isophorondiisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanato-hexan, dimeres Toluylendiisocyanat-(2,4), N,N'-Di-(4-methyl-3-isocyanatophenyl)-harnstoff, N,N',-N"-Tri-(6-isocyanato-hexyl)-biuret, Triphenylmethantriisocyanat-(4,4'4"), das Umsetzungsprodukt aus 3 Mol Toluylendiisocyanat-(2,4) und 1 Mol 1,1,1-Trimethylolpropan, Tri- und Polymerisationsprodukte von Toluylendiisocyanat-(2,4), Mischtrimerisations- und Mischpolymerisationsprodukte von Toluylendiisocyanat-(2,4) und 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Gemische isomerer Diphenylmethandiisocyanate,

mehr als zwei jeweils über Methangruppen verknüpfte Benzolkerne enthaltende Polyisocyanate und Disiocyanate mit Diphenylmethanstruktur, deren Isocyanatgruppen teilweise in Carbodiimidgruppen übergeführt sind.

Die nach bekannten Verfahren aus den genannten Komponenten hergestellten Isocyanatgruppen aufweisenden Polymerisations- oder Polykondensationsprodukte werden anschließend in bekannter Reaktion mit Phenolen, vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen zu Carbamidsäurephenylestern umgesetzt. Diese Reaktion wird vorteilhaft bei höheren Temperaturen, vorzugsweise bei 50 - 120°C, und gegebenenfalls unter Verwendung der in der Isocyanatchemie gebräuchlichen Katalysatoren, wie z.B. tert. Aminen und/oder Verbindungen des zwei- und vierwertigen Zinns, durchgeführt.

Die Herstellung der Isocyanatgruppen aufweisenden Polymerisations- und Polykondensationsprodukte kann in Substanz oder in gegenüber Isocyanaten inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Nach beendeter Umsetzung werden gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel durch Destillation, vorzugsweise durch Dünnschichtdestillation, entfernt. Es ist jedoch gegebenenfalls vorteilhaft, direkt die Lösungen der Isocyanatprepolymeren weiter zu verwenden.

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ester, wie Äthylacetat, Butylacetat, Methylglykolacetat und Äthylglykolacetat, Ketone wie Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Aromaten wie Toluol, Xylool und höhere Aromatengemische sowie Gemische der genannten Lösungsmittel.

Zur Herstellung der Isocyanatgruppen aufweisenden bi- und polyfunktionellen Polymerisation- oder Polykondensationsprodukte können gegebenenfalls die für Umsetzungen nach dem Isocyanatpolyadditionsverfahren gebräuchlichen hydroxyl-

gruppenhaltigen Kettenverlängerungsmittel mitverwendet werden. Neben einer Kettenverlängerungsreaktion ist es z.B. mit Hilfe polyfunktioneller Kettenverlängerungsmittel möglich, an sich nur bifunktionelle Polymerisations- und Polykondensationsprodukte über Urethangruppen zu verzweigen. Durch den bei Verwendung von Kettenverlängerungsmitteln erhöhten Gehalt an Urethangruppen lässt sich gegebenenfalls die Viskosität der Isocyanatprepolymeren im wünschenswerten Maße heraufsetzen.

Als Kettenverlängerungsmittel kommen hierzu vorzugsweise hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, wie z.B. Butandiol-(1,4), 1,1,1-Trimethylolpropan und Hydrochinon-d-(2-hydroxy-äthyl-äther) in Betracht.

Als Katalysatoren, die in Mengen von 0,001 bis 2% verwendet werden können, kommen z.B. Diazabicyclooctan, Dibutylzinn-dilaurat und Zinn(II)-octoat in Frage.

Neben Phenol selbst sind eine große Anzahl substituierter Phenole für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Carbamidsäurearylester geeignet. Im einzelnen seien genannt: o-, m-, und p-Kresol, Kresolgemische, die isomeren Xylenole, 2-sek.-Butyl-phenol, 4-tert.-Butyl-phenol, 4-(1,1,3,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, 4-Cyclohexylphenol, 4-Nonyl-phenol-Gemische mit verzweigten Nonylresten, Dodecyl-phenol-Gemische, wie sie z.B. durch Anlagerung entsprechender Olefine an Phenole in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren herstellbar sind, ferner Amyl-, Hexyl-, Heptyl-phenyl, 4-Nitrophenol, 4-Chlorphenol, Pentachlorphenol, α - und β -Naphthol, sowie 4-Hydroxyl-benzoesäuremethylester, 4-Hydroxy-benzoesäure-n-butylester und 4-Hydroxy-benzoesäure-(2-äthyl-hexylester).

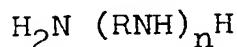
Phenol bzw. Niedrigalkyl-substituierte (C_1-C_3) Phenole entweichen in der Regel aus den Verfahrensprodukten. Hierdurch kann möglicherweise eine geruchliche Belästigung sowie eine physiologische Gefährdung und ein nachteiliger Massenschwund bewirkt werden. Aus diesem Grunde ist es besonders bevorzugt, zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Carbamidsäurearylestergruppen aufweisenden Polymerisation- oder Polykondensationsprodukte solche Phenole anzuwenden, die durch C_4-C_{18} -Alkylreste substituiert sind.

Außer dem hier im einzelnen beschriebenen und auch vorzugsweise angewendeten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Carbamidsäurearylester kommen selbstverständlich auch andere an sich bekannte Herstellungsverfahren in Betracht. So lassen sich z.B. durch Umsetzung von linearen oder verzweigten Polymerisations- oder Polykondensationsprodukten, die primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten, mit Phosgen die entsprechenden Carbamidsäurechloride herstellen, die in zweiter Stufe mit Natriumsalzen von Phenolen Carbamidsäureester ergeben. Auch mit den Chlorameisensäureestern der entsprechenden Phenole lassen sich Aminogruppen aufweisende Polymerisations- oder Polykondensationsprodukte in Gegenwart von Chlorwasserstoffakzeptoren auf einem einstufigen Weg in Carbamidsäurephenylester überführen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Polyepoxide sind Substanzen mit mehr als einer Epoxidgruppe. Sie können gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch, gegebenenfalls mit z.B. Chloratomen, Hydroxyl-, Cyan- oder Äthergruppen substituiert sein. Besonders bevorzugt sind die Glycidylpolyäther des Diphenylopropan mit einem Epoxywert zwischen 0,02 - etwa 0,6 und einem Molekulargewicht zwischen 340 und 7 000. Gewünschtenfalls kann man den Polyepoxiden zur Herabsetzung

der Viskosität aktive Verdünner, wie z.B. Styroloxid, Butylglycidyläther, Glycidylester von synthetischen, hochverzweigten, in der Hauptsache tertiären aliphatischen Monocarbonsäuren; oder cycloaliphatische Monoepoxide, wie 3-Vinyl-2,4-dioxaspiro-(5.5)-9,10-epoxy-undecan zusetzen.

Zusammen mit den Polyepoxiden werden erfindungsgemäß Polyamine bzw. aminabspaltende Verbindungen benutzt. Es sind hierunter die zur Härtung von Polyepoxiden gebräuchlichen Aminogruppen enthaltenden Verbindungen verstanden, z.B. aliphatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Polyamine bzw. Polyamidoamine. Bevorzugte aliphatische Polyamine sind Alkylenpolyamine der Formel



in welcher R einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

Als Beispiele für die verwendbaren Polyamine können genannt werden: Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenepentamin, 1,4-Aminobutan, 1,3-Diaminobutan, Hexamethylendiamin, 3-(n-Isopropylamino)-propylamin, N,N'-Diäthyl-1,3-propandiamin, Hexapropylenheptamin, Penta-(1-methylpropylen)-hexamin, Tetrabutylenpentamin, Hexa-(1,1-dimethyläthylen)-heptamin, Di-(1-methylbutylen)-triamin, Penta-Amylhexamin, Tryl-(1,2,2-trimethyläthylen)-tetramin, Tetra-(1,2-dimethylpropylen)-pentamin, Penta-(1,5-dimethyl-amylen)-hexamin, Penta-(1,2-dimethyl-1-isopropyläthylen)-hexamin und N,N'-Dibutyl-1,6-hexandiamin.

Andere Beispiele für Polyamine sind solche mit einem oder mehreren cycloaliphatischen Ringen wie 1-Cyclohexylamino-3-aminopropan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclopantan, Di-(aminocyclohexyl)-methan, Di-(aminocyclohexyl)-sulfon,

1,3-Di-(amino-cyclohexyl)-propan, 4-Isopropyl-1,2-diamino-cyclohexan, 2,4-Diaminocyclohexan, N,N'-Diäthyl-1,4-diamino-cyclohexan, Isophorondiamin und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan. Diprimäre cycloaliphatische Amine sind für die erfindungsgemäßen Gemische besonders geeignet.

Verwendbare heterocyclische Polyamine sind z.B. N-(Aminoalkyl)-piperazine- wie N-Aminobutylpiperazin, N-(Aminoisopropyl-3-butoxypiperazin, N-Aminoäthylpiperazin, 2,5-Dibutyl-N-aminoäthylpiperazin, 2,5-Dibutyl-N-aminoäthylpiperazin, deren Alkylgruppen vorzugsweise nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome und das gesamte Molekül nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält.

Andere Härter mit mehreren Aminowasserstoffatomen sind Polyamide einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonäure mit einem aliphatischen Amin. Das erhaltene Produkt besitzt mit Epoxygruppen reaktionsfähige Gruppen wie Amino- oder Carboxylgruppen.

Beispiele für mehrbasische Säuren zur Herstellung dieser Polyaminoamide sind dimerisierte sowie trimerisierte ungesättigte Fettsäuren aus der Polymerisation von Fettsäuren trocknender Öle in der Wärme. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, zwei oder mehr der genannten Polyamine in Mischung einzusetzen.

Als aminabspaltende Verbindungen kommen die Kondensationsprodukte der beschriebenen Polyamine mit aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Ketonen in Betracht. Sie werden zweckmäßig z.B. in der Weise hergestellt, daß das bei der Kondensation entstehende Wasser fortlaufend durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Die aminabspaltenden Verbindungen sind besonders wertvoll für die Herstellung von Einkomponentensystemen,

deren Härtung durch die hydrolysierende Wirkung von Luftfeuchtigkeit zustande kommt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten zwischen 5 und 95% von Carbamidsäurearylestergruppen enthaltenden Verbindungen, berechnet auf die eingesetzte Polyepoxidverbindung. Die Mengen des eingesetzten Polyamins werden im allgemeinen entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen gewählt. Ein Überschuß von bis zu 50%, bezogen auf die stöchiometrische Menge, ist jedoch noch tragbar. Die Carbamidsäurearylester enthaltenden Verbindungen werden vorzugsweise der Epoxidharzverbindung vor Zugabe des Härtungsmittels beigefügt.

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Mischung können weiterhin Füllstoffe, Pigmente, Lösungsmittel, Weichmacher, Verdickungsmittel und - sofern es sich um Einkomponentensysteme handelt, Trocknungsmittel zugesetzt werden. Man kann auch noch Stoffe einbringen, die das Gemisch strecken oder die als Haftvermittler wirken sollen, wie Teer und Teerpech, Asphalte sowie andere Kunststoffe wie Phenol-, Aldehyd-, Phenol-Harnstoff-Kunststoffe, Vinylkunststoffe, Polyolefine, synthetische Kautschukarten u.a.

Als Füllstoffe seien genannt: Sand, Gesteinsmehl, Kalziumsulfat, Kalziumcarbonat, Aluminiumpulver, ferner Kiesel säure, Asbestmehl, Kaolin und Talkum.

Als Lösungsmittel, die insbesondere zur Einstellung der gewünschten Viskosität in Mengen von 5 - 75%, vorzugsweise jedoch in Mengen unter 24% Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, eingesetzt werden, eignen sich z.B. Aromaten, wie Toluol, Xylol, Alkohol wie Methanol und Isopropanol, Ester wie Äthylacetat und Äthylglykolacetat, Ketone wie Aceton und Methylisobutylketon sowie Äther.
Die erwähnten Trocknungsmittel können sein: Molekularsieb-Zeolithe wie Natriumalumosilikat,

Orthoameisensäureester, niedrigmolekulare Isocyanatverbindungen wie Phenylisocyanat, ferner Metallalkohole wie Aluminium-isobutylat und Titantetrabutylat.

Katalysatoren zur Beschleunigung der Härtung können ebenfalls eingesetzt werden. Es kommen die in der Epoxidharz-Chemie bekannten Beschleuniger in Betracht, wie z.B. die Umsetzungsprodukte aus Phenol, bzw. substituierten Phenolen, mit Formaldehyd und Ammoniak. Die Zusatzmengen betragen 0,5 bis 5%, bezogen auf das härtbare Kunststoffgemisch.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich für Überzüge und Gießharze, bei denen es auf besondere Elastizität ankommt. Es lassen sich Ein- und Zweikomponentensysteme herstellen, die z.B. für Dachbeschichtungen und Fußbodenbeschichtungen geeignet sind.

Ferner können Überzüge mit den erfindungsgemäßen Mischungen für den Verschleißschutz auf Metallen eingesetzt werden. Die Härtung wird durch Anwendung höherer Temperaturen beschleunigt. Das Einlegen von Textilgeweben oder Glasmatten ist möglich. Als kittartige Massen können die Verfahrensprodukte als Dichtungsmassen auf dem Bausektor eingesetzt werden. Es ist bemerkenswert, daß bei den erfindungsgemäßen Mischungen das Problem mangelnde Zwischenbeschichthaftung nicht auftritt. Dieser Effekt ist bei reinen Epoxidharzen besonders dann akut, wenn bei mehrschichtigem Filmaufbau längere Wartezeiten zwischen den einzelnen Beschichtungsvorgängen auftreten. Reine Epoxidharzfilme zeigen unter diesen Bedingungen mengelhafte Haftfestigkeit, während die erfindungsgemäßen Mischungen selbst nach längerer Alterung gute Zwischenschicht-Haftung aufweisen.

Herstellung der Ausgangsmaterialien:

- A. Herstellung eines trifunktionellen Polyäthers mit endständigen Carbamidsäure-(4-nonylphenylester)-gruppen:

1000 g eines trifunktionellen Polypropylenglykols der OH-Zahl 56, welches nach bekannten Verfahren durch anionische Polymerisation von Propylenoxid mit 1,1,1-Trimethylolpropan bzw. dessen Natriumalkoholat als Startkomponente erhalten wird, und 150 g Toluylendiisocyanat-(2,4) werden bei 20 - 25°C gemischt. Die Mischung wird 5 Stunden unter Röhren auf 70°C erhitzt, wonach sie einen NCO-Gehalt von 3 Gewichtsprozent aufweist. Zum auf 20 - 25°C abgekühlten Isocyanatprepolymer werden 5 g Dibutylzinndilaurat und 190 g eines technischen 4-Nonyl-phenol-Gemisches mit verzweigten Nonylresten gegeben. Anschließend wird weitere 4 Stunden unter Röhren auf 70°C erhitzt. Das Produkt erhält danach praktisch kein Isocyanat und hat ein Äquivalentgewicht von ungefähr 1630.

- B) Herstellung eines trifunktionellen Polyäthers mit endständigen Carbamidsäurephenylestergruppen:

Man verfährt wie unter A, setzt jedoch das aus dem trifunktionellen Polyäther und Toluylendiisocyanat-(2,4) erhaltene Isocyanatprepolymer anstatt mit 190 g des technischen 4-Nonylphenol-Gemisches mit 81 g Phenol in Gegenwart von 5 g Dibutylzinndilaurat 4 Stunden bei 70°C um. Das Umsetzungsprodukt hat ein Äquivalentgewicht von ungefähr 1500 und enthält praktisch kein Isocyanat mehr.

Beispiel 1:

800 Gew.-Teile der Carbamidsäurearylester-Verbindung werden mit 200 Gew.-Teilen eines flüssigen Epoxidharzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem

Epoxidäquivalentgewicht von 185 gemischt. Dazu gibt man als Verdünner 50 Gew.-Teile Phenoxypropanol. Vor der Verwendung werden als Härtungsmittel 110 Gew.-Teile 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan eingerührt. Diese Mischung hat eine Verarbeitungszeit von ca. 3 Stunden. Sie kann als Einbettungsmasse für elektrische Bauteile und für den allgemeinen Korrosionsschutz Verwendung finden. Das ausgehärtete Harz hat folgende Eigenschaften:

Bruchfestigkeit	DIN 53 504	45	kp/cm^2
Bruchdehnung	DIN 53 504	145	kp/cm^2
Weiterreißfestigkeit	DIN 53 515	23	kp/cm^2
Shore Härte A		75	
Durchgangswiderstand	DIN 53 482	$3,0 \cdot 10^{10}$	$\text{OHM} \cdot \text{cm}$
Durchschlagfestigkeit	DIN 53 481	274	kv/cm

Beispiel 2:

Herstellung einer elastifizierten Epoxidharz-Beschichtungsmasse:

1000 Gew.-Teile eines Gemisches aus 700 Gew.-Teilen eines flüssigen, bifunktionellen Epoxidharzes aus Epichlorhydrin und Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 und 300 Gew.-Teilen Phenylglycidylester werden mit 1000 Gew.-Teilen des nach B hergestellten Carbamidsäurephenylesters gemischt. Dieser Mischung werden 100 Gew.-Teile Benzylalkohol und 500 Gew.-Teile Isopropanol zugegeben und dann 1400 Gew.-Teile Bariumsulfat, 180 Gew.-Teile Titandioxid sowie 20 Gew.-Teile Farbruß mit Hilfe eines Dreiwalzengerätes eingemischt.

Vor der Verarbeitung der Beschichtungsmasse wird als Härterkomponente die Mischung aus 360 Gew.-Teilen 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und 80 Gew.-Teilen einer Mannich-Base aus 2 Mol Phenol, 4 Mol Ammoniak und 5 Mol Formaldehyd zugegeben. Letztere Verbindung dient als Härtungsbeschleuniger.

Nach der Vermischung der Grundkomponente mit der Härterkomponente wird die Beschichtungsmasse mit einer Rolle auf Beton aufgestrichen. Die Masse haftet auch auf feuchtem Beton; sie härtet über Nacht zu einer Beschichtung mit guter Schlagfestigkeit. Bei der Prüfung auf Haftfestigkeit zeigt sich, daß das Haftvermögen der Beschichtung größer ist als die Zugfestigkeit von Beton ($> 60 \text{ kg/cm}^2$).

Vergleichsversuche:

1000 Gew.-Teile eines handelsüblichen Epoxidharzes aus Diphenylopropan und Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 190 werden mit 126 Gew.-Teilen Diäthylentriamin vermischt und in Formen gegossen (Versuch 1). Im Vergleich dazu wurden 600 Gew.-Teile des gleichen Epoxidharzes mit 400 Gew.-Teilen Dibutylphthalat vermischt und mit 7,6 Gew.-Teilen Diäthylentriamin gehärtet (Versuch 2). In einem dritten Versuch wurde ein Gemisch von 600 Gew.-Teilen des Epoxidharzes und 400 Gew.-Teilen der Carbamidsäurearylester-Verbindung aus A) mit 10,5 Gew.-Teilen Diäthylentriamin zur Reaktion gebracht. (Versuch 3, gemäß Erfindung).

Die mechanischen Eigenschaften wurden an normgerechten Prüfkörpern ermittelt (DIN 53 455):

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Shore Härte D	84	76	65
E-Modul kp/cm ²	32 400	15 000	5 660
Bruchdehnung %	4,9	9,4	39,0

Die Überlegenheit des erfundungsgemäßen Verfahrens gegenüber "äußeren" Weichmachungsmitteln wie Dibutylphthalat zeigt sich im Versuch 3 an dem hohen Wert für die Bruchdehnung und dem niedrigen Elastizitätsmodul.

Patentansprüche:

1. Härtbare Kunststoffmischungen, enthaltend Epoxidverbindungen, Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Carbamidsäurearylestergruppen enthaltenden Produkten, gekennzeichnet durch
 - a) eine Kunsthärzkomponente mit freien Epoxidgruppen, entsprechend einem Epoxywert zwischen 0,02 und 0,6 und einem Molekulargewicht zwischen 300 und 7000,
 - b) eine Kunsthärzkomponente mit Carbamidsäurearylestergruppen aus einem Polyalkylenätherpolyol, Polyalkylenthioätherpolyol, Polyacetal, Polyesteramid oder Polyesterpolyol und einem Di- oder Polyisocyanat sowie einem gegebenenfalls substituierten Phenol und
 - c) Polyamin-Verbindungen mit mindestens zwei an dem Stickstoff der Aminogruppen gebundenen aktiven Wasserstoffatomen oder in der Wärme freiwerdenden aktiven Wasserstoffatomen.
2. Härtbare Kunsthärzmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung ein Kondensationsprodukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin verwendet wird.
3. Härtbare Kunsthärzmischung gemäß 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbamidsäurearylestergruppen enthaltendes Produkt eine Polyadditionsverbindung aus Toluylendiisocyanat, Polypropylenglykoläther und Alkylphenol verwendet wird.
4. Härtbare Kunsthärzmischung gemäß 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamin-Verbindungen diprimäre, cycloaliphatische Amine eingesetzt werden.

(5) Verfahren zur Herstellung von Formkörpern und Flächengebilden enthaltend Epoxidverbindungen, Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Carbamidsäurearylester-

gruppen enthaltenden Produkten, dadurch gekennzeichnet,
daß man

- a) eine Kunstharzkomponente mit freien Epoxidgruppen,
entsprechend einem Epoxywert zwischen 0,02 und 0,6
und einem Molekulargewicht zwischen 300 und 7000,
- b) eine Kunstharzkomponente mit Carbamidsäurearylester-
gruppen aus einem Polyalkylenätherpolyol, Polyalkylen-
thioätherpolyol, Polyacetal, Polyesteramid oder Poly-
esterpolyol und einem Di- oder Polyisocyanat sowie
einem gegebenenfalls substituierten Phenol und
- c) Polyamin-Verbindungen mit mindestens zwei an dem
Stickstoff der Aminogruppen gebundenen aktiven
Wasserstoffatomen oder in der Wärme freiwerdenden
aktiven Wasserstoffatomen

vermischt und unter Formgebung bei Zimmertemperatur oder
erhöhter Temperatur aushärtet.

